

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04193706 A**

(43) Date of publication of application: **13.07.92**

(51) Int. Cl.

**C01B 33/037**  
**H01L 21/208**  
**// H01L 31/04**

(21) Application number: **02322320**

(22) Date of filing: **28.11.90**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP.**

(72) Inventor:  
**YUSHIMO KENKICHI**  
**ARAYA MATAO**  
**BABA HIROYUKI**

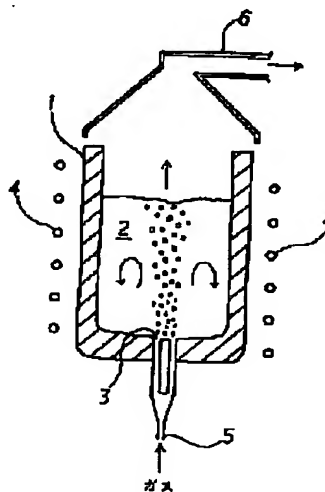
**(54) REFINING METHOD FOR SILICON**

**(57) Abstract**

**PURPOSE:** To make advantageous mass production of the high-purity silicon by blowing gaseous Ar or H<sub>2</sub> into silicon in a molten state in a silica vessel.

**CONSTITUTION:** The silicon 2 contg. impurity elements, such as B, C, P, Fe, and Al, is melted in the vessel 1 which has a gas blowing tuyere in the bottom and consists essentially of the silica. The Ar or H<sub>2</sub> or the gaseous mixture composed thereof is blown from the tuyere 3. The B and C which are the impurities are advantageously removed if gaseous oxidative H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and/or O<sub>2</sub> is added into the gas to be blown from the tuyere 3. The removal of the B is advantageously accelerated if the powders of  $\approx 1$  kinds among SiO<sub>2</sub>, CaO, CaCl<sub>2</sub>, and CaF<sub>2</sub> are added into the blowing gas and when the concn. of the B in the raw material Si is high. In this reason, such addition is preferable. A small amt. of HCl is added into the blowing gas in order to remove the impurity Fe.

**COPYRIGHT:** (C)1992,JPO&Japio



## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-193706

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月13日

C 01 B 33/037  
H 01 L 21/208  
// H 01 L 31/04

T

6971-4G  
7353-4M

7522-4M H 01 L 31/04

X

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 シリコンの精製方法

⑮ 特 願 平2-322320

⑯ 出 願 平2(1990)11月28日

⑰ 発 明 者 湯 下 憲 吉 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑱ 発 明 者 荒 谷 復 夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 馬 場 裕 幸 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコンの精製方法

## 2. 特許請求の範囲

1. B、C、P、Fe、Al等の不純物元素を含む

シリコンを底部にガス吹込み羽口を有するシリカを主成分とする容器内で溶融し、該羽口からAr若しくはH<sub>2</sub>又はこれらの混合ガスを吹込むことを特徴とするシリコンの精製方法。

2. 羽口から吹込まれるガスに酸化性の H<sub>2</sub>O、

CO<sub>2</sub>及び/又はO<sub>2</sub>ガスを添加することを特徴とする請求項1記載のシリコンの精製方法。

3. 羽口から吹込まれるガスに HClを添加することを特徴とする請求項1又は2記載のシリコンの精製方法。

4. 羽口から吹込まれるガスに SiO<sub>2</sub>、 CaO、

CaCl<sub>2</sub>及びCaF<sub>2</sub>の各粉末から選ばれた1種以上を添加することを特徴とする請求項1、2又は3記載のシリコンの精製方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、主に太陽電池に用いる高純度シリコンの精製方法に関するものである。

## &lt;従来の技術&gt;

太陽電池に使用するシリコン中のP、B、C、Fe、Al、Tiなどの不純物は少ない方がよく、シリコンは高純度であることが望まれる。また、太陽電池が広く利用されるためには、このシリコンを安価に量産することが必要である。

従来、この太陽電池用シリコンとして半導体用のシリコンが用いられてきたが、高価なためより安価な製造法が検討されている。例えば特開昭63-218506号公報にはプラズマを用いる精製方法が提案されている。

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

しかしながら、この方法では金属シリコンより除去しにくいBの除去ができ、量産も可能であるが、プラズマを用いるため、高価なArガスと電力の多量消費は避けられず、精製コストの点で未だ

問題があった。

そこで、工業的により有利に太陽電池用のシリコンを製造する技術の開発が望まれていた。

本発明の目的は、上記問題点を解決し、より有利に高純度の原料シリコンを大量に供給できるシリコンの精製方法を提供することである。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは、前記問題点を解決するため、基礎実験を重ねた結果、シリコン中の炭素、ボロンの除去にはシリコン浴の攪拌強化と、さらに加えるに、酸化性ガスとの反応界面積の増加が重要な要因であることを知見し、これに基づいて本発明を構成したものである。

すなわち、本発明は、B、C、P、Fe、Al等の不純物元素を含むシリコンを底部にガス吹込み羽口を有するシリカを主成分とする容器内で熔融し、該羽口からAr若しくは $H_2$ 又はこれらの混合ガスを吹込むことを特徴とするシリコンの精製方法であり、さらに望ましくは、上記吹込みガスに $H_2O$ 、 $CO_2$ 及び/又は $O_2$ ガスを添加することであり、ま

たあるいはさらに、HClを添加することもできる。

また、羽口から吹込まれるガスに $SiO_2$ 、CaO、 $CaCl_2$ 及び $CaF_2$ の各粉末から選ばれた1種以上を添加することもできる。

<作 用>

第1図は本発明を実施する際に用いる基本的な装置を示したもので、B、C、P、Fe、Alなどの不純物を1ppm以上含む金属シリコン2を、底部にガス吹込み羽口（ガス吹込み孔）3を有するシリカあるいはシリカを主成分とする容器1内でシリコンの融点以上の温度に加熱して熔融し、底部に設けた羽口よりAr、 $H_2$ などの不活性ガス、あるいはこれに $H_2O$ 、 $CO_2$ 、又は少量の $O_2$ などの酸化性ガスを混合したガスを吹込むことができるように構成されている。4は誘導加熱コイル、6はガス排出用フードである。

このように容器底部よりガスを吹込むことで、容器内のシリコンは停滞域を形成せず、浴全体が強く攪拌されると同時に、浴中を上昇するガス気泡とシリコンの界面が反応界面となるため、反応

3

を非常に速く進行させることができる。またシリコン中の炭素、ボロンは、このような方法では酸化性ガスの形で除去されることが考えられるが、シリカ又はシリカを主成分とする容器を用いることで、容器より反応に必要な酸素が供給されると同時に、容器より他の不純物が混入するのを防ぐことができる。また、反応をより速く進めるには、底部より吹込むガスに、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 及び/又は少量の酸素などの酸化性ガスを混入することで有利に進めることができる。

また、特に原料Si中のB濃度が高い場合には、底部羽口より吹込まれるガスに $SiO_2$ 、CaO、 $CaCl_2$ 、 $CaFe$ の一種以上の混合物を粉末で添加することで、Bの除去が有利に促進される。

本発明では、このようにして、反応時間を短くして有利にシリコン中のC、Bを除去できるが、シリコン中のP、Alなどのガスとして除去し易い成分も同時にシリコンより除去できる。またFeを除去するには該吹込みガスに少量のHClを添加し、蒸気圧の高い鉄の塩化物を生成させ、これをガス

4

とともに系外に除去することで達成できる。

これらの処理は、Siの融点以上の温度で行われるが、作業性、反応速度の点より1450~1650℃の範囲が望ましい。

<実施例>

第1図に示す装置と同じ構造を有する装置を用いてシリコンの精製を行った。容器はシリカ製の容器を用い、底部に1mmφの孔径の羽口3本を設けている。8kgの金属シリコンを該容器内で誘導加熱により1550℃に加熱溶解し、25Nl/minでArガスを底部羽口より吹込んだ。原料として用いた金属シリコン中の不純物含有量ならびに処理後のシリコン中の不純物含有量を表1に示す。

実施例1は吹込みガスにAr、実施例2は $H_2$ 、実施例3はArと $H_2$ を用いたときの結果である。実施例4、5、6は各々Arガスに $H_2O$  5%、 $CO_2$  2%、 $O_2$  0.05%を添加したときの結果で、これらガスの添加により不純物の除去速度はより大きくなるのがわかる。

実施例7は実施例4の条件にフラックスとして

5

6

SiO<sub>2</sub>/CaO (1:1) の混合粉末を 2.0 g/min で吹込んだときの結果で、実施例 8 は SiO<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> (1:1:1) の混合粉末を 2.0 g/min で吹込んだときの結果である。この処理では、処理後シリコン浴を静置してフラックスとシリコンの分離を図ることが必要であったが、反応は最も早く進行した。

実施例 9 は上記結果ではシリコン中の Fe が除去できないため、実施例 1 の Ar ガスに HCl ガスを 1 % 添加したときの結果で、Fe 分の除去も行われた。

本発明の実施例では、表 1 からわかるように、シリコン中の Fe、Al の除去は必ずしも太陽電池用として十分な量まで低減されないが、これは処理後に一方向凝固など通常の処理方法を併用することで十分な結果を得ることができる。すなわち、実施例 4 で処理したシリコンを、1 mm/min の速度で一方向に凝固させたシリコン鋳塊の中央部より切り出した多結晶シリコン基板を用いた太陽電池では、11% の変換効率が得られた。

以上のように、本発明ではプラズマを使用しな

いため、プラズマ発生のための Ar ガス、電力が不要であるなど、経済的にも有利な結果が得られている。

7

8

表 1 本発明による処理結果の例

	吹込みガス	処理時間 (分)	ロス (%)	B (ppm)	C (ppm)	Fe (ppm)	Al (ppm)	P (ppm)
金属シリコン	(原料)	-	-	25	90	350	85	15
実施例 1	Ar	45	0.8	12	85	350	65	<1
実施例 2	H <sub>2</sub>	45	0.8	12	75	350	60	<1
実施例 3	H <sub>2</sub> 50%/Ar 50%	45	0.8	12	70	350	53	<1
実施例 4	Ar+H <sub>2</sub> 5%	45	2.0	6	20	350	50	<1
実施例 5	Ar+CO <sub>2</sub> 2%	45	1.5	10	90	350	55	<1
実施例 6	Ar+O <sub>2</sub> 0.05%	45	3.5	10	85	350	52	<1
実施例 7	Ar+SiO <sub>2</sub> /CaO 粉末	45	3.0	6	35	350	34	<1
実施例 8	Ar+SiO <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /CaF <sub>2</sub> 粉末	45	3.0	5	20	245	25	<1
実施例 9	Ar+HCl 1%	45	4.0	6	13	120	40	<1

#### <発明の効果>

本発明は、従来複雑な工程により製造される半導体用シリコンを用いていた太陽電池に対して、冶金的手法により低コストかつ量産型の高い原料シリコン製造技術を提供したもので、これにより将来のエネルギー問題に対して自然エネルギー（太陽エネルギー）を安価に利用できる道を拓くものである。

また、Si 合金など他の産業に対しても高純度の原料シリコンを安価に製造できることになり、Si 合金分野の発展にも貢献し得る技術である。

また、本発明の説明では Si の溶融に誘導加熱を用いたが、抵抗加熱や他の一般的に用いられる加熱方法のいずれを用いても、本発明の範囲から逸脱するものではない。

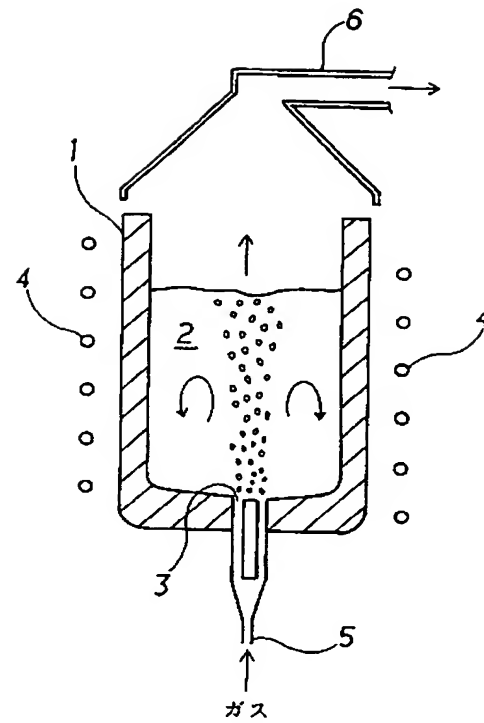
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明方法に用いられる装置の説明図である。

1 … 容器、

- 2…熔融シリコン、
- 3…ガス吹き込み羽口、
- 4…誘導加熱コイル、
- 5…ガス導入口、
- 6…ガス排出用フード。

第 1 図



特許出願人 川崎製鉄株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)12月7日

【公開番号】特開平4-193706

【公開日】平成4年(1992)7月13日

【年通号数】公開特許公報4-1938

【出願番号】特願平2-322320

【国際特許分類第6版】

C01B 33/037

H01L 21/208

// H01L 31/04

【F I】

C01B 33/037

H01L 21/208 T

31/04 X

## 手 続 補 正 書

平成9年11月27日

特許庁長官 渡 井 勇 光 殿

1. 事件の表示 平成2年 特許願 第322320号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

名 称 川崎電鉄株式会社

3. 代 理 人

住 所 千葉県船橋市本町6丁目2番18号

田原ビル5階 (電話0474(26)8490)

氏 名 弁護士(9953) 小 林 実 一

4. 補正命令の日付 自 発

5. 補正対象書類名 明細書

6. 補正対象項目名 発明の詳細な説明、図面の簡単な説明

7. 補正の内容

(1) 明細書第6頁第20行目に「実施例4」とあるのを「実施例1」と補正する。

(2) 明細書第11頁第1行目に「2…溶融シリコン、」とあるのを「2…金属シリコン、」と補正する。